

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-234165

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl.

C23C 14/28  
C01B 31/02  
C23C 14/06  
H01L 21/203

(21)Application number : 11-031661

(71)Applicant : HAMAMATSU PHOTONICS KK

(22)Date of filing : 09.02.1999

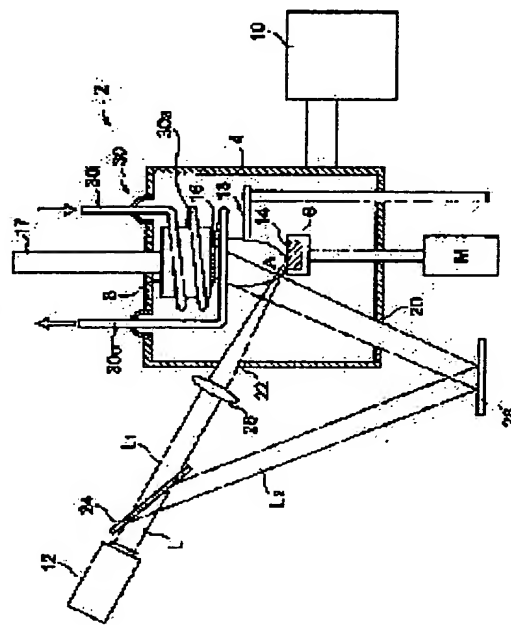
(72)Inventor : KITAHARA TADASHI  
ICHIKAWA NORIO  
SUZUKI TAKASHI

## (54) DEVICE FOR FORMING AMORPHOUS DIAMOND FILM AND FORMATION THEREFOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a device for forming an amorphous diamond film capable of forming an amorphous diamond film of high quality large in film thickness by reducing the content of moisture and to provide a method for forming it.

**SOLUTION:** This invention is a device 2 for forming an amorphous diamond film by irradiating a target 14 contg. a carbon component with laser beams to emit an emission and depositing the emission on the surface of a substrate 16, which is provided with a chamber 4 stored with the target 14 and the substrate 16 at the inside, two-luminous flux generating means 12 and 24 generating two laser beams, a 1st optical system 26 of irradiating the target 14 with either laser beam L1, a 2nd optical system 28 of irradiating the deposition film of the emission deposited on the substrate 16 with the other laser beam L2 and a cooling member 30 located around the substrate 16, and moisture in the chamber 4 is condensed on the surface of the cooling member 30.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-234165

(P2000-234165A)

(43)公開日 平成12年8月29日(2000.8.29)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | テーマコード(参考)        |
|--------------------------|-------|----------------|-------------------|
| C 2 3 C 14/28            |       | C 2 3 C 14/28  | 4 G 0 4 6         |
| C 0 1 B 31/02            | 1 0 1 | C 0 1 B 31/02  | 1 0 1 Z 4 K 0 2 9 |
| C 2 3 C 14/06            |       | C 2 3 C 14/06  | F 5 F 1 0 3       |
| H 0 1 L 21/203           |       | H 0 1 L 21/203 | Z                 |

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-31661

(22)出願日 平成11年2月9日(1999.2.9)

(71)出願人 000236436

浜松ホトニクス株式会社

静岡県浜松市市野町1126番地の1

(72)発明者 北原 正

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ  
トニクス株式会社内

(72)発明者 市川 典男

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ  
トニクス株式会社内

(74)代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

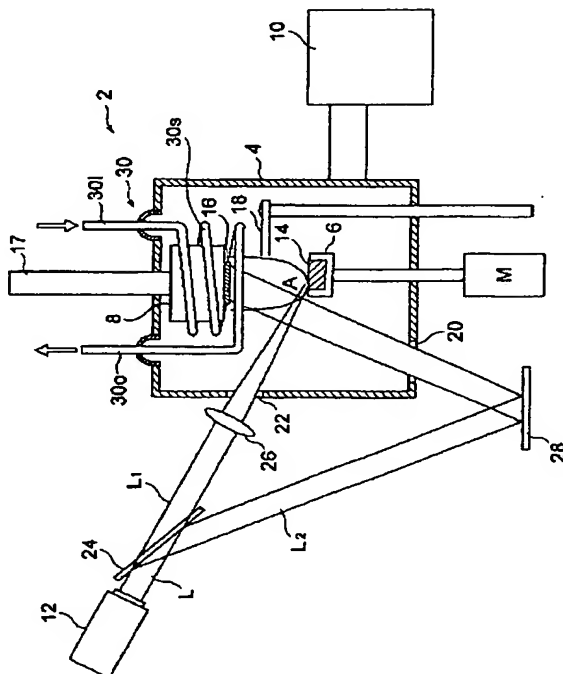
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アモルファスダイヤモンド膜の形成装置および形成方法

(57)【要約】

【課題】 水分の含有率を低くすることで、高品質で膜厚の大きなアモルファスダイヤモンド膜を形成することができるアモルファスダイヤモンド膜の形成装置および形成方法を提供すること。

【解決手段】 炭素成分を含むターゲット14にレーザー光を照射して放出物を放出させ、当該放出物を基板16の表面に堆積させることでアモルファスダイヤモンド膜を形成するための装置2であって、ターゲット14および基板16を内部に収容するチャンバ4と、二つのレーザー光を生成する二光束生成手段12、24と、一方のレーザー光 $L_1$ を、ターゲット14に照射させる第1の光学系26と、他方のレーザー光 $L_2$ を、基板16上で堆積した放出物の堆積膜に照射させる第2の光学系28と、基板16の周囲に位置する冷却部材30と、を備え、チャンバ4内の水分は、冷却部材30の表面で凝縮することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素成分を含むターゲットにレーザ光を照射して放出物を放出させ、当該放出物を基板の表面に堆積させることでアモルファスダイヤモンド膜を形成するための装置であって、  
前記ターゲットおよび前記基板を内部に收容するチャンバと、  
二つのレーザ光を生成する二光束生成手段と、  
前記二つのレーザ光のうち一方のレーザ光を、前記ターゲットに照射させる第1の光学系と、  
他方のレーザ光を、前記基板上で堆積した前記放出物の堆積膜に照射させる第2の光学系と、  
前記基板の周囲に位置する冷却部材と、を備え、  
前記チャンバ内の水分は、前記冷却部材の表面で凝縮することを特徴とするアモルファスダイヤモンド膜の形成装置。

【請求項2】 前記冷却部材は、その内部を液体窒素などの冷却液が通過可能なパイプであることを特徴とする請求項1記載のアモルファスダイヤモンド膜の形成装置。

【請求項3】 前記パイプは、略螺旋形状をなす螺旋パイプであり、前記基板は前記螺旋パイプの内部空間に位置することを特徴とする請求項2記載のアモルファスダイヤモンド膜の形成装置。

【請求項4】 前記二光束生成手段は、一のレーザ光を出力するレーザ光出力手段と、前記一のレーザ光を二つに分離するレーザ光分離手段と、を備えることを特徴とする請求項1～請求項3のうち何れか一項記載のアモルファスダイヤモンド膜の形成装置。

【請求項5】 基板の表面にアモルファスダイヤモンド膜を形成する形成方法であって、  
炭素成分を含むターゲットに第1のレーザ光を照射させて、前記照射により前記ターゲットから放出した放出物を前記基板上に堆積させる堆積工程と、  
堆積した前記放出物の堆積膜に第2のレーザ光を照射する堆積膜照射工程と、を複数回繰り返し、  
前記堆積工程および前記堆積膜照射工程において、前記基板の周囲の水分は、前記基板の近傍に設けられた冷却部材の表面で凝縮することを特徴とするアモルファスダイヤモンド膜の形成方法。

【請求項6】 前記堆積工程および前記堆積膜照射工程を複数回繰り返して所望厚さのアモルファスダイヤモンド膜を形成した後に、前記堆積膜の表面にレーザ光を所定時間照射することを特徴とする請求項5記載のアモルファスダイヤモンド膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザーアブレーションを用いたアモルファスダイヤモンド膜の形成装置および形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、真空チャンバ内でターゲットにYAGレーザ等のレーザ光を照射し、この照射によって生じるターゲットからの放出物を基板上に堆積させて薄膜を形成するレーザーアブレーション法を用いた薄膜形成技術が知られている。そして、この技術を用いたアモルファスダイヤモンド薄膜の形成方法を開示した文献として、Appl. Phys. Lett., vol. 71, pp. 3820-3822 (1997) がある。

【0003】 この文献に開示された薄膜形成技術は、レーザーアブレーションによってアモルファスダイヤモンド薄膜を基板上に形成し、さらに薄膜を約600℃に加熱することで薄膜のアニールを行うものである。この技術によれば、成膜とアニールを繰り返すことで薄膜内の歪みをある程度は除去できるため、厚さ約1.2 μmのアモルファスダイヤモンド薄膜を得ることができる。

【0004】 一方、アモルファスダイヤモンド薄膜の形成を目的としたものではないが、レーザーアブレーションを利用した薄膜形成技術を開示した文献として、たとえば特開平10-321666号公報や特開平7-291773号公報がある。

【0005】 特開平10-321666号公報の薄膜形成方法は、レーザーアブレーションによってターゲットからの放出物を基板上に堆積させる工程と、堆積層にレーザ光を照射して熔融再結晶させる工程とを複数回繰り返すことで、大粒径の結晶薄膜を形成するものである。また、特開平7-291773号公報の薄膜形成方法は、ターゲットである炭素試料からレーザーアブレーションによって超微粒炭素を放出させてこの超微粒炭素を基板表面に散布した後に、所定の照射条件の反応光を照射することで光化学反応により特定の炭素系物質の結晶を選択的に成長させるものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記各文献に開示された技術には、次のような問題があった。すなわち、上述の各薄膜形成方法で使用されるターゲットには水分が含まれており、レーザーアブレーションを行う際に、アモルファスダイヤモンド薄膜の形成に必要な炭素成分のみならず、当該水分もチャンバ内を漂うことになる。そして、この水分が不純物として基板上の堆積層に含まれると、アモルファスダイヤモンド薄膜の品質が低下してしまう。そして、堆積層の厚みが増すにつれて当該堆積層に含まれる水分が増加するため、実用的な厚さのアモルファスダイヤモンド膜を形成することが困難であった。

【0007】 本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、水分の含有率を低くすることで、高品質で膜厚の大きなアモルファスダイヤモンド膜を形成することができるアモルファスダイヤモンド膜の形成装置および形成方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、炭素成分を含むターゲットにレーザ光を照射して放出物を放出させ、当該放出物を基板の表面に堆積させることでアモルファスダイヤモンド膜を形成するための装置であって、ターゲットおよび前記基板を内部に収容するチャンバと、二つのレーザ光を生成する二光束生成手段と、二つのレーザ光のうち一方のレーザ光をターゲットに照射させる第1の光学系と、他方のレーザ光を、基板上で堆積した放出物の堆積膜に照射させる第2の光学系と、基板の周囲に位置する冷却部材と、を備え、チャンバ内の水分は、冷却部材の表面で凝縮することを特徴とする。

【0009】本発明に係るアモルファスダイヤモンド膜の形成装置によれば、二光束生成手段によって生成された二つのレーザ光のうち一方のレーザ光が、第1の光学系によってターゲットに照射される。そして、このときのレーザアブレーションによって、ターゲットから炭素成分を含む放出物が放出され、当該放出物が基板上に堆積する。なお、このときターゲットからは、アモルファスダイヤモンド膜の生成に必要な炭素成分のみならず水分も放出される。

【0010】基板上に放出物が堆積した後、他方のレーザ光が第2の光学系によって基板上の堆積膜に照射され、これにより堆積膜中に混入する水素等の不純物が除去される。そして、このようなターゲットへのレーザ照射および堆積膜へのレーザ照射を繰り返すことで、アモルファスダイヤモンド膜が形成される。ここで、本発明では、基板の周囲に冷却部材が設けられており、上述のターゲットから放出された水分が当該冷却部材の表面で凝縮（吸着）するため、チャンバ内の水分、特に基板近傍の水分が堆積膜に含まれる事態を防止することができる。

【0011】また、本発明において、冷却部材は、その内部を液体窒素などの冷却液が通過可能なパイプであることが望ましい。さらに、当該パイプは、略螺旋形状をなす螺旋パイプであり、上記基板が螺旋パイプの内部空間に位置することが望ましい。このようにパイプを螺旋状にした場合は、チャンバ内の水分が吸着する面積が広くなり、基板上の堆積膜に水分が含まれる事態が一層低減される。

【0012】また、上記二光束生成手段は、一のレーザ光を出力するレーザ光出力手段と、当該一のレーザ光を二つに分離するレーザ光分離手段と、を備えるように構成することができる。なお、二光束生成手段は、ターゲットを照射する一方のレーザ光を出力する第1のレーザ出力手段と、堆積膜を照射する他方のレーザ光を出力する第2のレーザ出力手段と、を備えるように構成してもよい。

【0013】本発明に係るアモルファスダイヤモンド膜

の形成方法は、炭素成分を含むターゲットに第1のレーザ光を照射させて、照射によりターゲットから放出した放出物を基板上に堆積させる堆積工程と、堆積した放出物の堆積膜に第2のレーザ光を照射する堆積膜照射工程と、を複数回繰り返して、堆積工程および堆積膜照射工程において、基板の周囲の水分は、基板の近傍に設けられた冷却部材の表面で凝縮することを特徴とする。

【0014】本発明に係るアモルファスダイヤモンド膜の形成方法によれば、堆積工程によって基板上に堆積膜が形成され、堆積膜照射工程によって当該堆積膜中に混入する水素等の不純物が除去される。そして、このようなターゲットへのレーザ照射および堆積膜へのレーザ照射を複数回繰り返すことで、アモルファスダイヤモンド膜が形成される。なお、堆積工程でターゲットに第1のレーザ光を照射する際に、ターゲットからはアモルファスダイヤモンド膜の生成に必要な炭素成分のみならず水分も放出されている。しかし、本発明では、基板の近傍に冷却部材が設けられており、上述のターゲットから放出された水分が当該冷却部材の表面で凝縮（吸着）するため、チャンバ内の水分、特に基板近傍の水分が堆積膜に含まれる事態を防止することができる。

【0015】また、本発明に係るアモルファスダイヤモンド膜の形成方法において、堆積工程および堆積膜照射工程を複数回繰り返して所望厚さのアモルファスダイヤモンド膜を形成した後に、堆積膜の表面にレーザ光を所定時間照射することが望ましい。このように、堆積膜の表面に所定時間レーザ光を照射することで、アモルファスダイヤモンド膜の硬度が高められる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照して、本発明に係るアモルファスダイヤモンド膜の形成装置および形成方法の好適な実施形態について詳細に説明する。尚、同一要素には同一符号を用いるものとし、重複する記載は省略する。

【0017】図1は、本実施形態のアモルファスダイヤモンド膜を形成するための膜形成装置2を示す図である。膜形成装置2は、主に、ステンレスから成る円筒形のチャンバ4と、当該チャンバ4内の下部に位置するとともにモータMの回転軸によって回転自在に支持されたターゲットホルダ6と、チャンバ4内の上部に位置する基板ホルダ8と、チャンバ4内を真空にする真空ポンプ10と、チャンバ4の外部に配置されパルスレーザ光（波長：193nm、パルス幅：15～20ns、周波数：20Hz）を出力するArFエキシマレーザ装置12と、から構成されている。

【0018】また、ターゲットホルダ6にはグラシールカーボン製のターゲット14が固定され、基板ホルダ8にはSi製の基板16がターゲット14と対向するように図示しないバネによって固定されている。なお、基板ホルダ8には、基板16を冷却するための、内部に氷水

が收容される冷却筒 17 が挿入されている。また、チャンバ 4 内にはターゲット 14 と基板 16 との間を遮断可能な回転板 18 が回転自在に設けられ、さらに、チャンバ 4 の底面および周側面には、それぞれフッ化マグネシウムからなる入射窓 20、22 が設けられている。なお、入射窓 20、22 は、図示しないシャッタによって外来光を遮断できるように構成されている。

【0019】レーザ装置 12 は、出力したレーザ光が入射窓 22 を通過してターゲット 14 に到達できるように配設されており、レーザ装置 12 と入射窓 22 との間には、レーザ装置 12 から出力されたレーザ光  $L_1$  をレーザ光  $L_1$  (直進成分) とレーザ光  $L_2$  (反射成分) に分離するビームスプリッタ (レーザ光分離手段) 24 と、レーザ光  $L_1$  を集光する石英ガラス製の集光レンズ 26 と、が配置されている。また、チャンバ 4 の側部下方には、レーザ光  $L_2$  を全反射して基板 16 に照射させる反射ミラー 28 が配置されている。なお、レーザ装置 12 およびビームスプリッタ 24 によって二つのレーザ光を生成する二光束生成手段が構成され、集光レンズ 26 によって一方のレーザ光  $L_1$  をターゲット 14 に照射させる第 1 の光学系が構成され、反射ミラー 28 によって他方のレーザ光を基板 16 に照射させる第 2 の光学系が構成されている。

【0020】また、チャンバ 4 内の上部には、本実施形態の特徴である冷却パイプ (冷却手段) 30 が設けられている。冷却パイプ 30 は、その内部を液体窒素などの冷却液が通過可能であり、冷却液が導入される導入部 30 i と、冷却液が排出される排出部 30 o と、導入部 30 i と排出部 30 o の間に位置するとともに螺旋形状をなす冷却部 30 s と、から成る。また、冷却部 30 s の内部空間には、基板 16 が位置している。

【0021】なお、チャンバ 4 の高さは約 25 cm、直径は約 20 cm である。また、ビームスプリッタ 24 とターゲット 14 の距離は約 50 cm で、反射ミラー 28 と基板 16 の距離は約 50 cm である。さらに、ターゲット 14 へのレーザ光  $L_1$  の入射角は  $70^\circ$  で、基板 16 へのレーザ光  $L_2$  の入射角は  $30^\circ$  となっている。

【0022】次に、膜形成装置 2 を用いたアモルファスダイヤモンド膜の形成方法を説明する。まず、ターゲット 14 をターゲットホルダ 6 に固定するとともに、基板 16 を基板ホルダ 8 に固定する。次いで、チャンバ 4 内を真空ポンプ 10 によって  $10^{-6}$  程度に真空排気する。

【0023】次に、ターゲット 14 の前処理を行う。この前処理を行うに際しては、回転板 18 を回転させてターゲット 14 と基板 16 の間の空間を遮断し、さらに、入射窓 20 のシャッタを閉じる。そして、レーザ装置 12 を作動させて、ターゲット 14 にレーザ光  $L_1$  を照射する。このとき、ターゲット 14 上でのフルエンスは  $1.5 \text{ J/cm}^2$  である。このようなレーザ照射によって、ターゲット 14 の表面の加工汚染層を除去すると共

にターゲット 14 中の不要なガスを放出させることができ、基板 16 上に堆積する薄膜への不純物の混入を予防できる。また、レーザ光  $L_1$  の照射に際しては、ターゲット 14 を 1 rpm で回転させるとともにレーザ光  $L_1$  をターゲット 14 の半径方向に走査させる。これにより、ターゲット 14 の全面にレーザ光  $L_1$  を照射させることができる。なお、レーザ光  $L_2$  は回転板 18 によって遮断されるため、基板 16 には到達しない。

【0024】ターゲット 14 の前処理が終了した後、続いて基板 16 の前処理を行う。この基板 16 の前処理を行うに際しては、回転板 18 を所定の位置に戻して入射窓 20 のシャッタを開くと共に、入射窓 22 のシャッタを閉じる。そして、レーザ装置 12 を作動させて、基板 16 にレーザ光  $L_2$  を約 10 分間照射する。このとき、基板 16 上でのフルエンスは  $2 \text{ mJ/cm}^2$  である。このようなレーザ照射によって、基板 16 の不純物を放出させることができ、以下に述べる基板 16 への堆積膜の付着力を高めることができる。

【0025】以上のようなターゲット 14 および基板 16 の前処理が終了した後、基板 16 へのアモルファスダイヤモンド膜の堆積工程を開始する。

【0026】まず、入射窓 22 のシャッタを開いてレーザ装置 12 を作動させる。レーザ装置 12 から出力されたレーザ光  $L$  のうち、ビームスプリッタ 24 を通過したレーザ光  $L_1$  は、集光レンズ 26 によって集光された後にターゲット 14 を照射し、アブレーションが生じる。このとき、ターゲット 14 からは、アモルファスダイヤモンド膜の形成に必要な炭素成分を含む放出物がレーザ光  $L_1$  の照射時間に応じた量だけ放出される。この放出物は図中の領域 A を上昇して基板 16 に到達し、これにより放出物が基板 16 上に堆積する。なお、アブレーションされるターゲット 14 からは、上記放出物のほかにアモルファスダイヤモンド膜の形成に不要な水分も放出されるが、この水分を基板 16 上の堆積膜に混入させない点为本実施形態の特徴である (詳しくは後述する)。

【0027】一方、ビームスプリッタ 24 で反射されたレーザ光  $L_2$  は、基板 16 上に堆積した放射物の堆積膜を照射する (堆積膜照射工程)。これにより、次のアブレーションが行われるまでに基板 16 上の堆積膜に混入する水素などの不純物を除去することができる。

【0028】図 2 (a) は、ターゲット 14 へのレーザ光  $L_1$  の照射タイミングを示しており、図 2 (b) は、基板 16 上の堆積膜へのレーザ光  $L_2$  の照射タイミングを示している。このタイミングチャートから分かるように、基板 16 上の堆積膜がレーザ光  $L_2$  によって照射されるのは、レーザ光  $L_1$  によるターゲット 14 の照射時の 2 ns 後である。なお、レーザ装置 12 から出力されるレーザ光  $L$  のパルス間隔は、放出物の基板 16 への堆積が、当該放出物をターゲット 14 から放出させたレーザ光  $L_1$  に対応するパルス光 (レーザ光  $L_2$ ) が基板 16

に到達した直後に開始し、次のパルス光（レーザ光 $L_2$ ）が基板16を照射する前に終了するように設定されている。また、最初のアブレーションによって堆積した堆積膜は、二回目に出力されるレーザ光 $L_2$ によって照射される。

【0029】ここで、本実施形態では、上述のように基板16の周囲に液体窒素が流れる冷却パイプ30が設けられており（図1参照）、上述のターゲット14から放出された水分が当該冷却パイプ30の表面で凝縮（吸着）するため、チャンバ4内の水分、特に基板16近傍の水分が堆積膜に含まれる事態を防止することができる。また、冷却パイプ30の冷却部30sは螺旋形状であるため、水分を吸着できる面積が広くなり、基板16上の堆積膜に水分が含まれる事態を一層低減することができる。このため、形成された堆積膜（この堆積膜がアモルファスダイヤモンド膜であることの説明は後述する）を高品質にすることができ、ひいては実用的な厚さまで大きくすることができる。

【0030】なお、冷却パイプ30の表面で水分を凝縮させるため、冷却パイプ30の温度は約 $-200^{\circ}\text{C}$ ～約 $0^{\circ}\text{C}$ にすることが望ましい。また、本実施形態では、液体窒素を入れた冷却パイプ30の吸着効果によってチャンバ4内の真空度は $1 \times 10^{-7}$ 程度に向上し、また、冷却パイプ30および冷却筒17の冷却作用によって基板16の温度は約 $0^{\circ}\text{C}$ となった。

【0031】さらに、このように基板16を冷却することで、次のような効果が得られる。すなわち、上述のAppl. Phys. Lett., vol. 71, pp. 3820-3822 (1997)で開示されたアモルファスダイヤモンド膜の形成方法では、膜の品質向上を図るために堆積膜を加熱するので、アモルファスダイヤモンド薄膜中でグラファイト成分が増加してしまう。また、薄膜を加熱するにあたって、熱を外部から加える方式を採用すると薄膜温度の上昇と下降に時間がかかる。このため、膜の実用性を考慮して膜厚を大きくしようとする場合は、成膜とアニーリングを何回も繰り返さなければならず、多大な時間を費やすことになる。これに対し、本実施形態の膜形成方法では、基板の加熱を行わず冷却によって堆積膜の品質向上を図っているため、膜内におけるグラファイト成分の生成を防止できるとともに、膜形成に要する時間を低減することができる。

【0032】ここで、図3を用いて、基板の温度と反りの関係について説明する。図3は、堆積膜（アモルファスダイヤモンド膜）が形成された基板を加熱して、その加熱温度と基板の反りの関係を求めたグラフである。なお、この実験には、厚さ $0.4\text{ mm}$ のSi（100）基板に、厚さ $150\text{ nm}$ のアモルファスダイヤモンド膜が形成されたものを使用した。このグラフより、基板温度が $50^{\circ}\text{C}$ 以上になると基板の反りが大きくなることがわかる。基板の反りが大きくなると、それに伴い堆積膜に

歪みが生じ、膜を厚くできないという問題が生じる。しかし、本実施形態では、冷却パイプ30および冷却筒17の冷却効果によって基板16の温度は約 $0^{\circ}\text{C}$ にされているため、基板16の反りは小さく、高品質なアモルファスダイヤモンド膜を得ることができる。

【0033】以上のような状況のもとでターゲット14へのレーザ照射および基板16上の堆積膜へのレーザ照射を繰り返すことで、基板16上に不純物の少ない堆積膜（アモルファスダイヤモンド膜）が形成される。なお、かかるレーザ照射を20時間続けることで、厚さ約 $20\text{ }\mu\text{m}$ の堆積膜（アモルファスダイヤモンド膜）を形成することができた。

【0034】基板上への膜の堆積が終了した後、堆積膜の硬度を増すために、さらにレーザ光（波長： $193\text{ nm}$ 、フルエンス： $140\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ）を約2分間堆積膜の全面に一様に照射した。これにより、単結晶ダイヤモンド（ $100\text{ GPa}$ ）とほぼ同じ硬さの膜を得ることができる。図4は、堆積終了後に照射したレーザ光のフルエンスと堆積膜のビッカース硬度との関係を示すグラフである。このグラフより、レーザ光のフルエンスを上げることで堆積膜の硬度が向上することが分かる。

【0035】図5は、自由電子の損失エネルギー（横軸）と電子エネルギー（縦軸）との関係を示したグラフである。エネルギー半値幅 $0.1\text{ eV}$ 以下のエネルギーがそろった自由電子を外部から堆積膜に入射することで炭素の $1s$ 電子を伝導帯に励起し、その励起エネルギー分だけ損失した後に堆積膜の外部に出てくる電子のエネルギー分布を観測すると、図5に示すような、反結合 $\pi$ 電子軌道（ $\pi^*$ 軌道）と反結合 $\sigma$ 電子軌道（ $\sigma^*$ 軌道）とからなる伝導帯の電子状態密度分布に対応した電子エネルギー分布（EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy）を得ることができる。

【0036】このグラフに示されているように、グラファイトのEELSには $\pi^*$ 電子の存在を示す約 $286\text{ eV}$ のピークが存在し、 $\pi$ 結合を含むことがわかる。これに対し、本実施形態で基板16上に形成された堆積膜のスペクトル（図5中の曲線A）の場合、そのエネルギーをもつピークは存在しない。このことから、本実施形態の堆積膜は $\pi$ 結合を含まない、すなわち $\sigma$ 結合のみのネットワークによる炭素膜と考えることができる。このようなネットワークとしては長距離秩序をもつダイヤモンド結晶と無秩序状態のアモルファスダイヤモンドとがある。そして、前者の結晶ダイヤモンドのEELSでは、伝導帯が結晶性のものであることを示す急峻なピークが存在する。しかし、本実施形態の堆積膜に関する曲線Aにはかかる急峻なピークは存在せず、なだらかな曲線となっている。このことから、本実施形態の膜形成装置によって得られた堆積膜は結晶ダイヤモンドでなく、アモルファスダイヤモンドであるといえる。

【0037】以上、本発明者によってなされた発明を実

施形態に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、二光束生成手段は、ターゲットを照射する一方のレーザー光を出力する第1のレーザー装置と、堆積膜を照射する他方のレーザー光を出力する第2のレーザー装置と、を備えるように構成してもよい。また、ターゲットおよび基板に照射するレーザー光は、波長を248nmとしてもよい。ただし、このときはレーザー光密度を $15\text{ J/cm}^2$ 程度以上とすることが望ましい。

【0038】また、ターゲットは、グラシィカーボンのほか、グラファイトやダイヤモンドなどの炭素成分を含有するものを使用することができる。ただし、硬度が高く、かつ、水素、水等の不純物の含有率が低いものが好ましい。また、グラファイトをターゲットとして用いた場合は、グラシィカーボンを使用するときよりもターゲット中に含まれている水素成分が多いため、得られたアモルファスダイヤモンド膜に水素が含まれやすくなる。このため、波長が290nm以下の紫外パルスレーザー光を成膜後に照射して水素元素成分を除去することが望ましい。

【0039】また、基板は、Siのほか、サファイア、石英ガラス、プラスチック、または鉄などの金属で形成してもよい。さらに、上記実施形態では、成膜時に基板は回転させていないが、厚さが均一な膜を得るために基板を回転させてもよい。また、基板の上方に位置する冷却筒には、氷水のほか、冷却水、冷却ガス、液体窒素などの流体を導入してもよい。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係るアモルファスダイヤモンド膜の形成装置では、二光束生成手段によって生成された二つのレーザー光のうち一方のレーザー光が、第1の光学系によってターゲットに照射される。そして、このときのレーザーアブレーションによって、ターゲットから炭素成分を含む放出物が放出され、当該放出物が基板上に堆積する。なお、このときターゲットからは、アモルファスダイヤモンド膜の生成に必要な炭素成分のみならず水分も放出される。

【0041】さらに、基板上に放出物が堆積した後、他方のレーザー光が第2の光学系によって基板上の堆積膜に照射され、これにより堆積膜中に混入する水素等の不純物が除去される。そして、このようなターゲットへのレーザー照射および堆積膜へのレーザー照射を繰り返すことで、アモルファスダイヤモンド膜を形成することができる。ここで、本発明では、基板の周囲に冷却部材が設けられており、上述のターゲットから放出された水分が当該冷却部材の表面で凝縮（吸着）する。このため、チャンバ内の水分、特に基板近傍の水分が堆積膜に殆ど混入せず、高品質なアモルファスダイヤモンド膜を得ることができる。また、高品質であるがゆえに、膜厚が大きく実用的なアモルファスダイヤモンド膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の膜形成装置を示す全体図である。

【図2】図2(a)はターゲットへのレーザー光 $L_1$ の照射タイミングを示す図であり、図2(b)は基板上の堆積膜へのレーザー光 $L_2$ の照射タイミングを示す図である。

【図3】アモルファスダイヤモンド膜が形成された基板を加熱して、その加熱温度と基板の反りの関係を示すグラフである。

【図4】堆積終了後に照射したレーザー光のフルエンスと堆積膜のビッカース硬度との関係を示すグラフである。

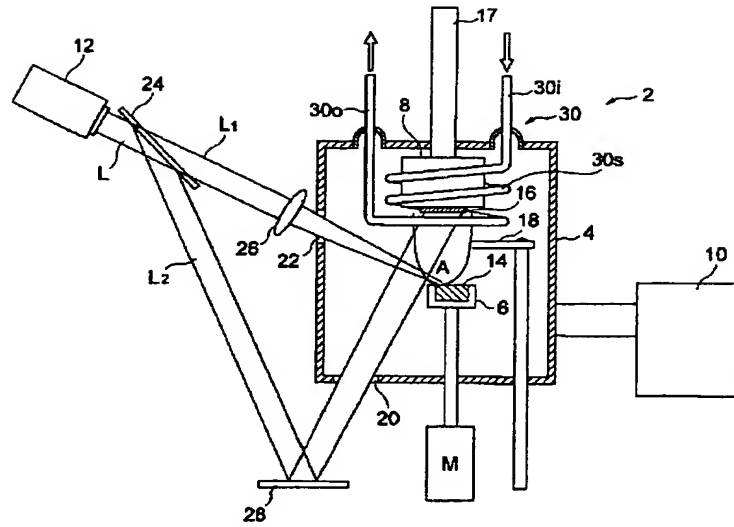
【図5】自由電子の損失エネルギーと電子のエネルギー分布との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

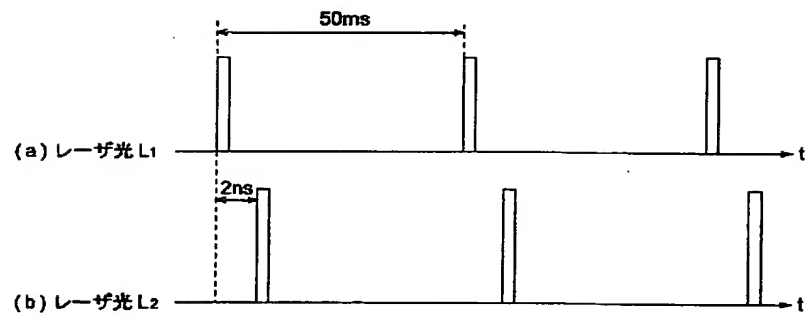
2…膜形成装置、4…チャンバ、6…ターゲットホルダ、8…基板ホルダ、10…真空ポンプ、12…レーザー装置（二光束生成手段）、14…ターゲット、16…基板、17…冷却筒、18…回転板、20、22…入射窓、24…ビームスプリッタ（二光束生成手段）、26…集光レンズ（第1の光学系）、28…反射ミラー（第2の光学系）、30…冷却パイプ（冷却部材）、 $L$ …レーザー光、 $L_1$ …レーザー光（一方のレーザー光）、 $L_2$ …レーザー光（他方のレーザー光）。



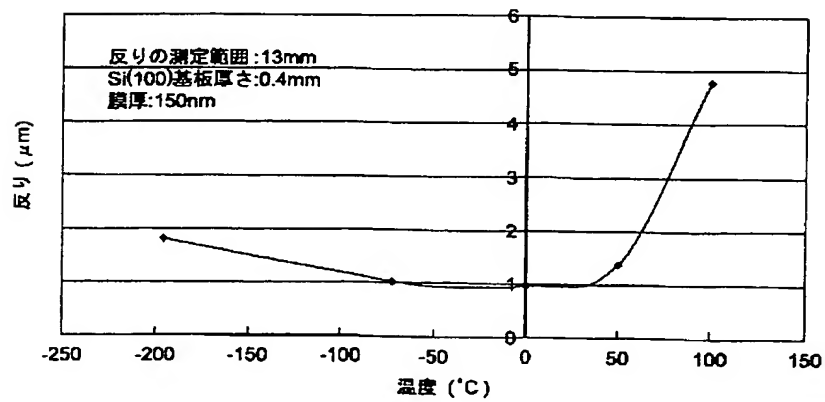
【図1】



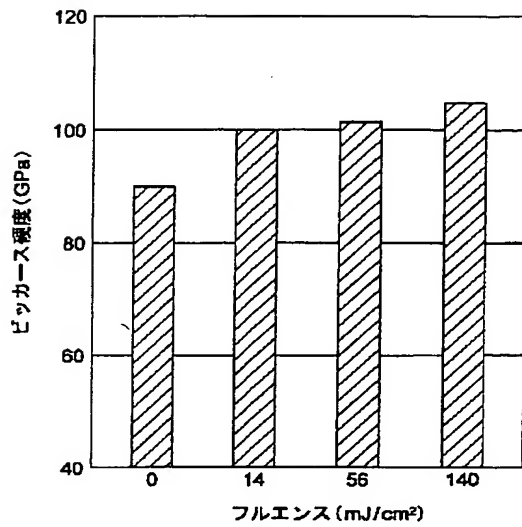
【図2】



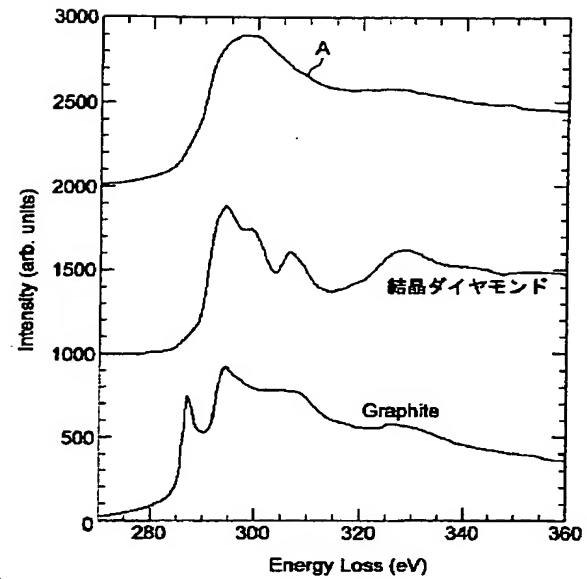
【図3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 孝  
静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ  
トニクス株式会社内

Fターム(参考) 4G046 GA01 GB02  
4K029 BA34 BB10 DB02 DB20  
5F103 AA01 BB23 BB41 DD30 GG03  
NN07 RR06